

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34758

(P2003-34758A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003. 2. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 B 47/06

C 0 9 B 47/06

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

C 0 9 B 47/24

4 J 0 3 9

C 0 9 B 47/24

67/20

G

67/20

67/44

A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-128305 (P2002-128305)

(22) 出願日 平成14年4月30日 (2002. 4. 30)

(31) 優先権主張番号 特願2001-133308 (P2001-133308)

(32) 優先日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 501170932

ダイワ化成株式会社

埼玉県与野市新中里5-7-1

(72) 発明者 高橋 薫

埼玉県さいたま市新中里5-7-1 ダイ

ワ化成株式会社内

(74) 代理人 100070002

弁理士 川崎 隆夫

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA53 BA56

4J039 BC50 BC54 BC61 BC65 BC66

BC72 BE06 CA03 EA40 EA45

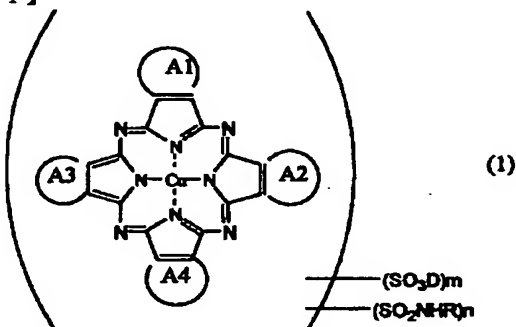
(54) 【発明の名称】 耐酸化性銅-フタロシアニン化合物錯体水溶性染料並びにそれを用いた染料組成物及び記録液

(57) 【要約】

【課題】 空気中のオゾン等の酸化性物質又は水溶液中の塩素若しくは次亜塩素酸塩等の酸化性物質に対し、従来のシアニン染料より高い耐性を有し、かつ、安全性の高い水溶性染料を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される化合物からなる水溶性染料。

【化1】



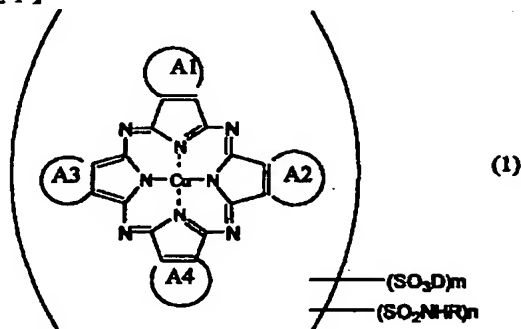
つがアルキルベンゼン環とベンゼン環であり、残りの環は、ピリジン環又はクロロベンゼン環である。 $-\text{SO}_3\text{D}$ 及び $-\text{SO}_2\text{NHR}$ はA1~A4上の置換基である。Dは、一価のアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示し、mは1~4である。 $-\text{SO}_2\text{NHR}$ は、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、又は銅イオンと錯体を形成することのできるスルホンアミド残基を示し、nは0~3である。ただし、n=0の場合、A1~A4の4環全てがベンゼン環であることはない。)

(式中、A1~A4の4環のうち、少なくとも1つがアルキルベンゼン環もしくはベンゼン環、または少なくとも2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表される化合物からなる水溶性染料。

## 【化 1】



(式中、A1～A4の4環のうち、少なくとも1つがアルキルベンゼン環もしくはベンゼン環、または少なくとも2つがアルキルベンゼン環とベンゼン環であり、残りの環は、ピリジン環又はクロロベンゼン環である。—SO<sub>2</sub>D及び—SO<sub>2</sub>NHRはA1～A4上の置換基である。Dは、一価のアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示し、mは1～4である。mが2以上のとき、—SO<sub>2</sub>Dはそれぞれ同一でも異なってもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されていてよいし、それぞれ別の環に置換されていてよい。—SO<sub>2</sub>NHRは、—SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、又は銅イオンと錯体を形成することのできるスルホンアミド残基を示し、nは0～3である。ただし、n=0の場合、A1～A4の4環全てがベンゼン環であることはない。nが2以上のとき、—SO<sub>2</sub>NHRはそれぞれ同一でも異なってもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されていてよいし、それぞれ別の環に置換されていてよい。)

【請求項 2】 前記一般式 (1) において、A1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性染料。

【請求項 3】 前記一般式 (1) においてA1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であり、残りの環がメチルベンゼン環であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性染料。

【請求項 4】 前記一般式 (1) においてA1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であり、残りの環がメチルベンゼン環とベンゼン環であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性染料。

【請求項 5】 前記一般式 (1) において、A1～A4の4環のうち、1つ又は2つがクロロベンゼン環であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性染料。

【請求項 6】 前記一般式 (1) において、nが1以上であり、—SO<sub>2</sub>NHRが—SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の水溶性染料。

【請求項 7】 前記一般式 (1) において、nが1以上であり、—SO<sub>2</sub>NHRがアミノサリチル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン又はシスチンのスル

ホンアミド残基であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の水溶性染料。

【請求項 8】 前記一般式 (1) において、A1～A4の4環全てがベンゼン環及び／又はメチルベンゼン環であることを特徴とする請求項 7 に記載の水溶性染料。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の水溶性染料又はダイレクトブルー 199、ダイレクトブルー 86 及びダイレクトブルー 87 からなる群から選択される少なくとも 1 種と、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン及びアミノサリチル酸ナトリウムからなる群から選択される添加剤の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする染料組成物。

【請求項 10】 水溶性染料に対する上記添加剤の割合が6～10質量%であることを特徴とする請求項 9 に記載の染料組成物。

【請求項 11】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の水溶性染料と、ダイレクトブルー 199、ダイレクトブルー 86、ダイレクトブルー 87 及びアシッドブルー 9 からなる群から選択される少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする染料組成物。

【請求項 12】 染料液であることを特徴とする請求項 9、10 又は 11 に記載の染料組成物。

【請求項 13】 請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の水溶性染料あるいは染料組成物を 1 種以上含有することを特徴とする記録液。

【請求項 14】 請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の水溶性染料あるいは染料組成物を 1 種以上含有することを特徴とするインクジェット用記録液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水溶性銅フタロシアニン化合物錯体染料、及びそれを用いた記録液、特にインクジェット記録法に用いられる記録液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録法はインク組成物の小滴を飛ばし、紙等の記録媒体に付着させ印刷を行う印刷方法である。得られた画像の色再現は、大別してシアン、マゼンタ、イエローの 3 色のインク組成物で行われている。

【0003】 シアンインク組成物としてはフタロシアニン染料が、色度、耐光性、耐熱性が高いため現在広く用いられ、特にダイレクトブルー (Direct Blue) 199 がインクジェットプリンター用シアンインクの染料として広く使用されている。優れた耐光性、耐熱性をもつダイレクトブルー 199 だが、大気中のオゾン、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、水溶液中の次亜塩素酸ナトリウム、塩素等の酸化剤に対し耐性がなく短時間で退色してしまうといった欠点を有していた。

【0004】 この欠点を克服するためインクジェット用インク組成液としての改良、例えばインク組成液に抗酸

化剤、ラジカル反応防止剤等を含有させたり、紙上に飛ばしたインク表面上に皮膜形成能を有する樹脂を含む保護液を吐出したりしている。これら保護液による耐性向上の例は、特開2000-225695公報に記載されている。

【0005】また、記録媒体である紙の改良による、記録物の空気中のオゾン等の酸化性ガスに対する耐性の向上も行われており、例えば、特開平8-164664号公報、特開平9-254526号公報に記載されている。さらに、染料自体の耐性を上げることも行われ、例えば、特開2000-303009公報には、4-スルホフタル酸から合成したフタロシアンスルホン酸が、フタロシアン骨格合成後にスルホン化したフタロシアンスルホン酸及びスルホンアミドよりも、酸化窒素に対し耐性があることが記載されている。しかしその効果はまだ十分といえず、使用する添加剤等の安全性も高くなかった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、空気中のオゾン等の酸化性物質又は水溶液中の塩素若しくは次亜塩素酸塩等の酸化性物質に対し、従来のシアン染料より高い耐性を有し、かつ、安全性の高い、水溶性染料、染料組成物及び記録液、特にインクジェット用記録液を提供することを目的とする。

#### 【0007】

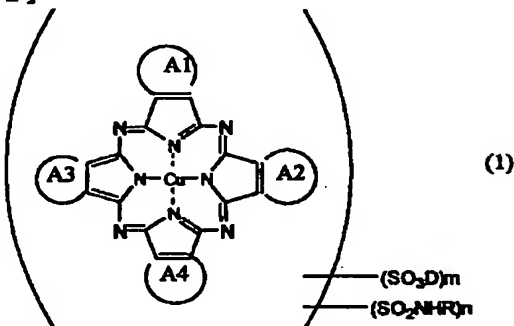
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、記録液に特定のフタロシアン化合物錯体水溶性染料を使用することにより、さらには特定の安全性の高い有機化合物を加えることにより、酸化性物質に対して高い耐性を有し、かつ、安全性の高い記録液が得られることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明の目的は、下記(1)～(14)により達成される。

(1) 下記一般式(1)で表される化合物からなる水溶性染料。

#### 【0009】

##### 【化2】



【0010】(式中、A1～A4の4環のうち、少なくとも1つがアルキルベンゼン環もしくはベンゼン環、または少なくとも2つがアルキルベンゼン環とベンゼン環であり、残りの環は、ピリジン環又はクロロベンゼン環であ

る。—SO<sub>3</sub>D及び—SO<sub>2</sub>NHRはA1～A4上の置換基である。Dは、一価のアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示し、mは1～4である。mが2以上のとき、—SO<sub>3</sub>Dはそれぞれ同一でも異なってもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されていてもよいし、それぞれ別の環に置換されていてもよい。—SO<sub>2</sub>NHRは、—SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、又は銅イオンと錯体を形成することのできるスルホンアミド残基を示し、nは0～3である。ただし、n=0の場合、A1～A4の4環全てがベンゼン環であることはない。nが2以上のとき、—SO<sub>2</sub>NHRはそれぞれ同一でも異なってもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されていてもよいし、それぞれ別の環に置換されていてもよい。)

(2) 前記一般式(1)において、A1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であることを特徴とする(1)項に記載の水溶性染料。

(3) 前記一般式(1)においてA1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であり、残りの環がメチルベンゼン環であることを特徴とする(1)項に記載の水溶性染料。

(4) 前記一般式(1)においてA1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であり、残りの環がメチルベンゼン環とベンゼン環であることを特徴とする(1)項に記載の水溶性染料。

(5) 前記一般式(1)において、A1～A4の4環のうち、1つ又は2つがクロロベンゼン環であることを特徴とする(1)項に記載の水溶性染料。

(6) 前記一般式(1)において、nが1以上であり、—SO<sub>2</sub>NHRが—SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>であることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の水溶性染料。

(7) 前記一般式(1)において、nが1以上であり、—SO<sub>2</sub>NHRがアミノサリチル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン又はシスチンのスルホンアミド残基であることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の水溶性染料。

(8) 前記一般式(1)において、A1～A4の4環全てがベンゼン環及び／又はメチルベンゼン環であることを特徴とする(7)項に記載の水溶性染料。

(9) (1)～(8)のいずれか1項に記載の水溶性染料又はダイレクトブルー199、ダイレクトブルー86及びダイレクトブルー87からなる群から選択される少なくとも1種と、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン及びアミノサリチル酸ナトリウムからなる群から選択される添加剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする染料組成物。

(10) 水溶性染料に対する上記添加剤の割合が6～10質量%であることを特徴とする(9)項に記載の染料組成物。

(11) (1)～(8)のいずれか1項に記載の水溶性染料と、ダイレクトブルー199、ダイレクトブルー

ルー 86、ダイレクト ブルー 87及びアシッド  
ブルー 9からなる群から選択される少なくとも1種と  
を含有することを特徴とする染料組成物。

(12) 染料液であることを特徴とする(9)、(1  
0)又は(11)項に記載の染料組成物。

(13) (1)～(12)のいずれか1項に記載の水溶  
性染料あるいは染料組成物を1種以上含有することを特  
徴とする記録液。

(14) (1)～(12)のいずれか1項に記載の水溶  
性染料あるいは染料組成物を1種以上含有することを特  
徴とするインクジェット用記録液。なお、ダイレクトブ  
ルー、アシッドブルーは、「カラーインデックス」(CO  
LOR INDEX, third edition, 1992)に記載されている。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(1)で表される  
化合物からなる水溶性染料について詳細に説明する。上  
記一般式(1)で表される化合物からなる染料におい  
て、A1～A4におけるピリジン環及び／又はクロロベンゼ  
ン環の和は1～2個の場合が好ましく、ピリジン環が1～  
2個の範囲にあることがより好ましい。さらにA1～A4の  
構成が3～2個のアルキルベンゼン環、1～2個のピリ  
ジン環の場合、特に好ましい。アルキルベンゼン環とし  
ては、メチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベン  
ゼン、イソプロピルベンゼンなどが好ましく、特にメチ  
ルベンゼンが好ましい。また、水に対し高い溶解性がある  
染料を得るためには、アルキルベンゼン環としては、  
メチルベンゼン環が特に好ましい。本発明の染料がピリ  
ジン環を少なくとも1つ有すると、耐酸化性が上昇し、  
またpH変動に伴う色の変化もほとんどなく、好まし  
い。例えば、ダイレクト ブルー199の様に酸性下で  
色が緑に変化してしまうことを防ぐことができる。また、  
染料中のメチルベンゼン環等のアルキルベンゼン環  
の含有率が高くなると緑みが強い青色となり、逆にピリ  
ジン環の含有量が高くなると赤みが強い青となる。更に  
A1～A4を構成するベンゼン環、アルキルベンゼン環、ピ  
リジン環及びクロロベンゼン環の含有比率を適宜選択す  
ることにより目的のシアン色を有し、かつ水に対する  
溶解度が高い水溶性染料を得ることができる。Dが示す  
一価のアルカリ金属としては、特に制限するものではない  
が、ナトリウム、リチウム、カリウム等が挙げられ、  
好ましくはナトリウム、リチウムである。Dが示す有機  
アンモニウムとしては、特に制限するものではないが、  
エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノ  
ールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン等が挙げ  
られ、好ましくは、エタノールアミン、ジエタノールア  
ミンである。好ましいmは2～3であり、mが2以上の  
ときは、 $-SO_2D$ はA1～A4の4環のうちそれぞれ異なる  
環に置換されていることが好ましい。

【0012】 $-SO_2NHR$ は、アンモニウムとのスルホンアミ  
ド $-SO_2NH_2$ 、又は銅イオンと錯体を形成することができ

る構造を有するスルホンアミドの残基である。このよう  
なスルホンアミド構造としては、例えば、アミノサリチ  
ル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシ  
ン、シスチン等のスルホンアミドが挙げられ、好ましく  
は、アミノサリチル酸、セリン、トレオニン、より好ま  
しくは、アミノサリチル酸、トレオニン、特に好ましく  
は、アミノサリチル酸のスルホンアミドである。 $-SO_2N$   
 $HR$ としては、少量で色度を上げるためには、 $-SO_2NH_2$ が  
好ましく、水溶液中での酸化性物質に対する耐性をさ  
らに上げるには、アミノサリチル酸、セリン、トレオニ  
ン、ヒドロキシフェニルグリシン、シスチン等のスルホ  
ンアミドの残基が好ましく、 $-SO_2NHR$ を複数有するときは、  
これらの基のうちの異なる組合わせであってもよい。  
好ましいnは1～3であり、より好ましくは、nは  
1～2である。nが2以上のときは、 $-SO_2NHR$ はA1～  
A4の4環のうちそれぞれ異なる環に置換されているこ  
とが好ましい。

【0013】A1～A4が4つとも全てアルキルベンゼン環  
及び／又はベンゼン環の場合は、 $-SO_2NHR$ が、アミノサ  
リチル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグ  
リシン又はシスチンのスルホンアミド残基であることが  
好ましく、より好ましくは、アミノサリチル酸又はトレ  
オニンのスルホンアミド残基である。

【0014】本発明の一般式(1)で表される化合物  
は、原料として無水フタル酸、アルキル無水フタル酸  
(例えば、4-メチル無水フタル酸)、キノリン酸ある  
いはクロロ無水フタル酸(例えば4-クロロ無水フタル  
酸)、尿素、塩化銅、モリブデン触媒、トリクロロベン  
ゼン、アルキルベンゼン等の高沸点溶媒を用い公知のワ  
イラー法に従い骨格合成を行うことができる。この合成  
において、無水フタル酸とキノリン酸との、あるいは無  
水フタル酸とクロロ無水フタル酸との使用比率は、公知  
の条件に基づくことができ特に制限するものではない  
が、例えば、モル比で4:0～2:2であることが好まし  
い。また同様に、アルキル無水フタル酸とキノリン酸  
との、あるいはアルキル無水フタル酸とクロロ無水フ  
タル酸の使用比率は、公知の条件に基づくことができ、特  
に制限するものでないが、例えば、モル比で4:0～  
2:2であることが好ましい。更に、アルキル無水フ  
タル酸、無水フタル酸とキノリン酸との、あるいはアル  
キル無水フタル酸、無水フタル酸とクロロ無水フタル  
酸の使用比率は、特に制限するものでないが、例えば、  
モル比で3:0:1～1:1:2であることが好ましい。

【0015】このようにして得られる化合物をクロロス  
ルホン酸中でクロロスルホン化後、スルホン酸化合物と  
して得る場合には、NaOH水溶液等で加水分解して得  
ることができる。また、スルホンアミド化合物として得  
る場合には、アミド成分である、アンモニウム、あるいは  
アミン(スルホンアミド形成後に、銅イオンと錯体を形  
成することのできるアミンを、クロロスルホン化物に対

し、通常1～2モル比、好ましくは2モル比使用する)と反応させる。この反応は水あるいはアセトンを溶媒とし、反応pHは、8～10が好ましく、温度は通常0～60℃、好ましくは20～40℃で行うのが望ましい。また、本発明の一般式(1)で表される化合物は、スルホン化無水フタル酸、スルホン化フタル酸又は、スルホン化アルキルフタル酸、スルホン化クロロフタル酸、尿素、塩化銅、モリブデン触媒を原料とし、溶媒として、トリクロロベンゼン、アルキルベンゼンを用い公知のワイラー法に従い合成することも可能である。本発明の一般式(1)で表される化合物からなる水溶性染料は、反応混合物から慣用の処理法によって、例えば塩析ろ過によってあるいは酸析ろ過、必要に応じろ過膜による脱塩、精密ろ過により分離できる。

【0016】本発明の一般式(1)で表される化合物からなる水溶性染料は、天然繊維材料、合成繊維材料の染色、捺染、特に種々の記録材料に文字及び図形を記録するために用いることができる。

【0017】本発明の一般式(1)で表される染料は、記録液、特にインクジェット法のための記録液に好適である。

【0018】本発明の一般式(1)で表される化合物からなる染料は、インクジェット法のシアンインクに広く使用されているC.I.ダイレクトブルー199に比べ、特に空気中のオゾン、水溶液中の次亜塩素ナトリウム等の酸化性物質に対し耐性が優れている。

【0019】次に、本発明の、一般式(1)で表される化合物からなる染料を含有する染料組成物について詳細に説明する。本発明の染料組成物は、好ましくは0.5～15質量%(乾燥状態で計算)、より好ましくは1～4質量%の、一般式(1)(好ましくは一種類以上の)で表される化合物からなる水溶性染料を含有する。染料組成物が染料液であるときは、さらに0～99質量%の水及び0.5～99.5質量%の溶剤及び/又は湿潤剤を含有することが好ましい。特に好ましい染料液の組成の一つとしては、0.5～15質量%(乾燥状態で計算)の一般式(1)で表される化合物(好ましくは一種類以上の)からなる水溶性染料、40～85質量%の水及び10～50質量%の溶剤及び/または湿潤剤を含有する染料液が挙げられる。特に好ましい染料液の組成のもう一つとしては、0.5～15質量%(乾燥状態で計算)の一般式(1)で表される化合物(好ましくは一種類以上の)からなる水溶性染料、0～20質量%の水及び70～99.5質量%の溶剤及び/または湿潤剤を含有する染料液が挙げられる。

【0020】本発明の一般式(1)で表される化合物からなる水溶性染料を含有する染料組成物に、銅イオンと錯体を形成できる化合物を添加すると、特に組成物を水溶液として用いたときの抗酸化作用が、更に向上する。このような使用可能で安全性上好ましい添加物としては、各種α-アミノ酸、サリチル酸、EDTAなどが挙げら

れ、アミノ酸などは食品や医薬品に用いられ安全性が高い。より好ましくはセリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン又はアミノサリチル酸ナトリウムである。使用する添加物の使用量としては、水溶性染料に対し1～20質量%が好ましく、より好ましくは3～10質量%、特に好ましくは6～10質量%の範囲にあることが望ましい。

【0021】本発明の染料組成物は、本発明の一般式(1)で表される化合物からなる染料の他に、本発明以外のフタロシアニン染料、例えばダイレクトブルー86、87、199あるいはトリフェニルメタン系染料、例えばアシッドブルー9を必要に応じ含有してもよい。その場合、本発明以外のフタロシアニン染料単独使用時より耐酸化性がさらに向上するので好ましい。本発明の染料液を、紙、布等の染色に使用する場合は、食塩、硫酸ナトリウム等の無機塩を好ましく含有させることができる。

【0022】染料液には、pHを高めるために、アミン類、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジイソプロピルアミンを使用してもよい。これら、アミン類は、一般に0～10質量%、好ましくは、0.5～5%質量の範囲で染料液中に存在させることができる。染料液のpHは、好ましくは、4～11であり、より好ましくは6～10である。

【0023】本発明の染料組成物又は染料液には、保存安定性、水溶性染料の溶解安定性、耐候性等の特性を更に改良するため、従来から使用されている各種の添加剤を加えてもよい。例えば、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、カチオン、アニオン、非イオン系各種界面活性剤がある。

【0024】次に、本発明の記録液について説明する。本発明の記録液は前記水溶性染料及び/又は染料組成物を含有するが、その組成、併用させてもよい染料及び記録液のpH等は前記染料液の場合と同様の範囲から選択することができ、その好ましい範囲も前記と同様の範囲から選択することができる。

【0025】本発明の記録液に使用されうる水は、特に、蒸留水、イオン交換水あるいは、脱塩された水が有利である。記録液に用いることのできる溶剤及び湿潤体は、単独の溶剤及びその湿潤体又は混合物であってもよい。使用上好ましい溶剤は、水溶性有機溶剤である。使用可能な溶剤には、例えば1価または、多価アルコール及びそのエーテル、エステル、例えば、アルカノール類、特に炭素原子数1～4のもの、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、第三ブタノール、2価及び3価アルコール類、炭素原子数2～6のアルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、

10

20

30

40

50

ール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセロール、ジエチレングリコール、及びジプロピレングリコール、ポリアリキレングリコール類、例えばトリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロピレングリコール及びポリプロピレングリコール；多価アルコールの低級アルキルエーテル、例えば、エチレングリコールモノメチル-または-エチル-または-プロピル-または-ブチルエーテル、ジフェニレングリシジルエーテルモノメチル-またはエチルエーテルおよびトリエチレングリコール-モノメチル-またはエチルエーテル；ケトン類およびケトアルコール、特に炭素数3~7のもの、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール；エーテル類例えばジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、およびジオキサン；エステル類、例えばエチルホルマート、メチルホルマート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、フェニルアセテート、エチルグリコールモノエチルエーテルアセテートおよび2-ヒドロキシエチルアセテート；アミド類、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびN-メチルピロリドン；尿素、テトラメチル尿素およびチオグリコールがある。これらのうち好ましくはジエチレングリコール、グリセロール、エチレングリコールモノメチルエーテル、より好ましくは、ジエチレングリコール、グリセロールである。

【0026】本発明の記録液には、記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性）、保存安定性、水溶性染料の溶解安定性、記録部材への定着安定性、記録画像の耐候性等の特性を更に改良するため従来から使用されている各種の添加剤を加えてもよい。例えば、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、カチオン、アニオン、非イオン系各種界面活性剤がある。

【0027】本発明の一般式（1）で表される化合物からなる染料並びにそれを用いた染料組成物及び記録液は、酸化性物質に対し優れた耐性を有するが、これは下記1）~3）の要因の単独あるいは組み合わせによるものと考えられる。1）一般式（1）において、酸化性物質に対し耐性を有する骨格としてピリジン環がフタロシアン骨格の一部に導入されている。2）一般式（1）において、銅イオンと錯体を形成する置換基として $-SO_2NH_2$ がフタロシアン側鎖に導入されており、フタロシアン骨格が分解した場合に生じる遊離銅による酸化触媒作用を被毒する。3）染料組成物中に、遊離銅と錯体を形成することのできる化合物を添加することにより、フタロシアン骨格が分解した場合に生じる遊離銅による酸化触媒作用を被毒する。

【0028】以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるもので

はない。

#### 【0029】

##### 【実施例】実施例1

無水フタル酸30.0g（0.20mol）、キノリン酸20.3g（0.12mol）、塩化第一銅12.2g、尿素66.1g、モリブデン酸アンモニウム0.28gを1, 2, 4-トリクロロベンゼン170ml中175±5℃で5時間攪拌した。70~80℃でデカント溶媒を除き、残留物に70%エタノール150mlを加え30分攪拌、静置後上澄み液をデカントで除いた。再度残留物に70%エタノール200mlを加えた後、70~80℃で、30分攪拌後ろ取した。得られた沈殿物を4~5%塩酸300mlに60~65℃で30分間分散攪拌した後、ろ取した。次に、沈殿物を5%NaOH水溶液300mlに30分間分散攪拌、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄し、銅-フタロシアン化合物錯体を得た（収量29.8g）。

【0030】得られた銅-フタロシアン化合物錯体15gをクロロスルホン酸75g中で125~130℃で4時間攪拌後、室温に冷却してから氷500g上に徐々に排出、ろ取し、沈殿物をイオン交換水200mlで洗浄した。イオン交換水180mlに得られた沈殿物を分散攪拌し、20%NaOH水溶液30mlを加え、総液量300mlに調製後、60~65℃で2時間攪拌した。反応液のpHを7.0~7.5としてからエタノール300ml加え、析出した沈殿物をろ取し、沈殿物のろ液が塩化銀水溶液で白く沈殿しなくなるまで80%エタノールで沈殿を洗浄した。このようにして、前記一般式（1）において、A1~A4の4環がベンゼン環が約2.5個とピリジン環が約1.5個であり、 $-SO_3D$ が $-SO_3Na$ であり、mが約3でnが0である本発明に規定する銅-フタロシアン化合物錯体水溶性染料（収量18.8g、 $\lambda_{max}=611nm$ （水溶液中））を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行った。上記水溶性染料は、膜ろ過等によりインクジェット法に使用できる品質の染料を得ることができる。

##### 【0031】実施例2

銅フタロシアン35gをクロロスルホン酸210g中へ徐々に加え125~135℃で4時間攪拌した。70℃に冷却後、塩化チオニル45mlを徐々に滴下し80~85℃で4時間攪拌した。室温に冷却後、飽和食塩水150mlを加えた氷1kg上へ徐々に排出、沈殿をろ取、氷冷水500mlで洗浄した。得られたケーキ状の沈殿をイオン交換水300ml、氷200g中に分散攪拌し25%NaOH水溶液でpHを6.5~7.0とした後、5-アミノサリチル酸水溶液（5-アミノサリチル酸14.0gをイオン交換水60mlに分散攪拌しNaOH3.7gを加え室温で溶解）を徐々に滴下した。pH8.5~10.0を保ちながら0~10℃で1時間、20~30℃で3時間、30~40℃で2時間攪拌し、更にpH9.8で70~80℃で1時間攪拌した。反応液を室温に戻し、濃塩酸100gを加え30分攪拌後、析出物をろ取、イオン交換水200mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水8



00mlに分散攪拌しながら、25%NaOH水溶液を滴下しpHを7.0～6.5に調整しながら70～80℃で加熱溶解した（総液量900ml）。溶液を室温に戻し濃塩酸100gを加え30分間攪拌してからろ取、イオン交換水300mlで酸析物を洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水150mlに分散攪拌、25%NaOH水溶液を滴下しpHを7.0～6.5に調整しながら70～80℃で加熱溶解してから戻した。この溶液にエタノール900mlを加え30分攪拌、析出物をろ取、80%エタノールで300mlで洗浄した。このようにして、前記一般式

(1)において、A1～A4の4環全てがベンゼン環であり、 $-SO_3D$ が $-SO_3Na$ であり、 $-SO_2NHR$ が5-アミノサリチル酸のスルホンアミド残基であり、mが約3でnが約1である本発明に規定する銅-フタロシアニン化合物錯体水溶性染料（収量35.0g、 $\lambda_{max}=627nm$ （水溶液中））を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行った。上記水溶性染料の、インクジェット法のインク製造に適する脱塩物は、膜ろ過により得ることもできる。

#### 【0032】実施例3

無水フタル酸35.4g（0.24mol）、4-クロロ無水フタル酸14.6g（0.08mol）、尿素100g、1,2,4-トリクロロベンゼン200g、四塩化チタン5g、塩化第一銅20gの混合物を180℃で2時間攪拌した。析出物をろ過、エタノール150mlで洗浄した。得られた組成を3%塩酸800mlに加え、80～90℃で1時間分散攪拌、ろ過した。沈殿物をもう一度3%塩酸で同様の分散攪拌を行いエタノール200mlで洗浄後真空乾燥した（収量36.0g）。

【0033】上記塩素化銅フタロシアニン35gをクロロスルホン酸210g中へ徐々に加え125～135℃で4時間攪拌した。70℃に冷却後、塩化チオニル45mを徐々に滴下、80～85℃で4時間攪拌した。室温に冷却後、飽和食塩水150ml加えた氷1kg上へ徐々に排出、ろ過し、沈殿物を氷冷水500mlで洗浄した。得られた沈殿物をイオン交換水300ml、氷200g中に分散攪拌し、25%NaOH水溶液でpHを6.5～7.0とした後、濃アンモニア水5.5gを徐々に滴下した。pH8.5～10.0を保ちながら0～10℃で1時間、20～30℃で3時間、更にpH9.8で70～80℃で1時間攪拌した。反応液を室温に戻し濃塩酸100gを加え30分攪拌後、析出物をろ取、イオン交換水200mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水800mlに分散攪拌しながら、25%NaOH水溶液を滴下しpHを7.0～6.5に調整しながら70～80℃で加熱溶解した。（総液量900ml）

溶液を室温に戻し濃塩酸100gを加え30分間攪拌した後、ろ取し、イオン交換水300mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水150mlに分散攪拌、25%NaOH水溶液を滴下しpHを7.0～6.5に調整しながら70～80℃までに加熱溶解した後室温に戻した。溶液にエタノール900ml加え30分攪拌、析出物をろ取、80%エタノールで300mlで洗浄した。このようにして、前記一般式(1)において、A

1～A4の4環がベンゼン環が約3個とクロロベンゼン環が約1個であり、 $-SO_3D$ が $-SO_3Na$ であり、 $-SO_2NHR$ が $-SO_2NH_2$ であり、mが約2でnが約1である本発明に規定する銅-フタロシアニン化合物錯体水溶性染料（収量37.5g、 $\lambda_{max}=622nm$ （水溶液中））を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行った。

#### 【0034】実施例4

4-メチル無水フタル酸29.7g（0.18mol）、キノリン酸13.9g（0.08mol）、塩化第一銅6.6g、尿素63.9g、モリブデン酸アンモニウム0.40gを1,2,4-トリクロロベンゼン125g中175±5℃で5時間攪拌した。70～80℃でデカント溶媒を除き、残留物に70%エタノールを150ml加え30分攪拌、静置後上澄み液をデカントで除いた。再度残留物に70%エタノール200mlを加えた後、70～80℃で、30分攪拌後ろ取した。得られた沈殿物を3～4%塩酸250mlに80～85℃で30分間分散攪拌した後、ろ取した。次に沈殿物を3%NaOH水溶液250mlに30分間分散攪拌、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄した。更にもう一度、沈殿物を3～4%塩酸250mlに80～85℃で30分間分散攪拌した後、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄し銅フタロシアニン化合物錯体を得た。（収量26.4g）

【0035】得られた銅フタロシアニン化合物錯体23gをクロロスルホン酸138g中、125～130℃で4時間攪拌後、室温に冷却してから氷700g上に徐々に排出、ろ取し、沈殿物を交換水300mlで洗浄した。イオン交換水300mlに得られた沈殿物を分散攪拌し、70～80℃で20%NaOHを使用しpHを9～11に調整しながら2時間攪拌した。反応液の液量を800mlとした後、室温で濃塩酸100gを加え酸析、ろ過し、酸析物をイオン交換水400mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水300mlに分散し、70～80℃で20%NaOH水溶液を使用しpHを7.0～7.5としてから、ろ過し、母液800mlに室温で濃塩酸100gを加え酸析した。沈殿物をろ過後イオン交換水400mlで洗浄した。得られた再酸析物をイオン交換水300mlに分散し、70～80℃で20%NaOH水溶液を使用しpHを7.0～7.5としてから、液量250mlまで減圧濃縮し、エタノール750mlを加え析出した沈殿物をろ取し、沈殿物のろ液が塩化銀水溶液で白く沈殿しなくなるまで80%エタノールで沈殿を洗浄した。このようにして、前記一般式(1)において、A1～A4の4環がメチルベンゼン環が約2.75個とピリジン環が約1.25個であり、 $-SO_3D$ が $-SO_3Na$ であり、mが約3でnが0である本発明に規定する銅フタロシアニン化合物錯体（収量30.0g、 $\lambda_{max}=612nm$ （水溶液））を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行った。上記水溶性染料は、膜ろ過等によりインクジェット法に使用できる品質の染料を得ることができる。

## 【0036】実施例5

4-メチル無水フタル酸14.8g (0.09mol)、無水フタル酸13.6g (0.09mol)、キノリン酸13.9g (0.08mol)、塩化第一銅6.6g、尿素63.9g、モリブデン酸アンモニウム0.40gを1,2,4-トリクロロベンゼン130g中175±5℃で5時間攪拌した。70～80℃でデカント溶媒を除き、残留物に70%エタノール150mlを加え30分攪拌、静置後上澄み液をデカントで除いた。再度残留物に70%エタノール200mlを加えた後、70～80℃で、30分攪拌後ろ取した。得られた沈殿物を3～4%塩酸250mlに80～85℃で30分間分散攪拌した後、ろ取した。次に沈殿物を3%NaOH水溶液250mlに30分間分散攪拌、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄した。更にもう一度、沈殿物を3～4%塩酸250mlに80～85℃で30分間分散攪拌した後、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄し銅フタロシアニン化合物錯体を得た。(収量 25.7g)

【0037】得られた銅フタロシアニン化合物錯体22gをクロロスルホン酸132g中、125～130℃で4時間攪拌後、室温に冷却してから水700g上に徐々に排出、ろ取し、沈殿物を交換水300mlで洗浄した。イオン交換水300mlに得られた沈殿物を分散攪拌し、70～80℃で20%NaOHを使用しpHを9～11に調整しながら2時間攪拌した。反応液の液量を800mlとした後、室温で濃塩酸100gを加え酸析、ろ過し、酸析物をイオン交換水400mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水300mlに分散し、70～80℃で20%NaOH水溶液を使用しpHを7.0～7.5としてから、ろ過し、母液800mlに室温で濃塩酸100gを加え酸析した。沈殿物をろ過後イオン交換水400mlで洗浄した。得られた再酸析物をイオン交換水300mlに分散し、70～80℃で20%NaOH水溶液を使用しpHを7.0～7.5としてから、液量250mlまで減圧濃縮し、エタノール750mlを加え析出した沈殿物をろ取し、沈殿物のろ液が塩化銀水溶液で白く沈殿しなくなるまで80%エタノールで沈殿を洗浄した。このようにして、前記一般式(1)において、A1～A4の4環がメチルベンゼン環が約1.375個とベンゼン環が約1.375個とピリジン環が約1.25個であり、-SO<sub>3</sub>Dが-SO<sub>3</sub>Naであり、mが約3でnが0である本発明に規定する銅フタロシアニン化合物錯体(収量29.8g、λ<sub>max</sub>=611nm(水溶液))を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法に\*

表1

使用染料	専用紙上での退色試験結果
ダイレクトブルー199	×
実施例1	○
実施例2	○
実施例3	△
実施例4	○
実施例5	○

【0041】上記表1から明らかなように、ダイレクト

\*より行った。上記水溶性染料は、膜ろ過等によりインクジェット法に使用できる品質の染料を得ることができる。

【0038】本発明の染料又は従来の染料を染料液として用いたときの酸化性物質に対する耐酸化性について、次のようにして試験を行った。

(耐次亜塩素酸ナトリウム試験)ダイレクトブルー199、上記各実施例で得た染料およびダイレクトブルー199に対し6%ヒドロキシフェニルグリシンを添加した染料組成物各々について、1リットルメスフラスコを用い染料濃度が40ppmの水溶液を1リットル調製した。1リットルビーカーに移し一定速度で攪拌しながら、22℃±2で次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素12～14%)3.5gを添加し時間ごとの吸光度変化を追跡した。結果を図1にグラフとして示す。このグラフから明らかなように、ダイレクトブルー199のみを用いた染料液に比較し、本発明の水溶性染料を用いた染料液およびダイレクトブルー199とヒドロキシフェニルグリシンとを含有する本発明の染料組成物を用いた染料液は、吸光度の変化が小さく、次亜塩素酸に対する耐性が向上していることがわかる。

【0039】本発明の染料又は比較用の染料を含有する染料液を、インクジェット用記録液として用いる場合の退色について、以下のように試験を行った。

(専用紙上での退色試験1)ダイレクトブルー199および前記実施例で得た染料各々について、染料濃度が3%となるように水溶液を調製した。各記録液を1枚のインクジェット用専用紙(花王(株)製、商品名 KJHA4100、縦5cm、横10cm)の小片に筆で縦2cm横1.5cmの大きさに均一に塗った後乾燥し、サンプル紙片を得た。サンプル紙片を、次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素12～14%)が500ml入った2リットル密栓容器中(液面より5cm上)に8時間吊し、色の変化を目視評価した。評価基準は以下のように行った。

○：青色の変化ほとんどなし

△：わずかに緑色に変色

×：緑色に変色

試験結果を下記表1に示す。

【0040】

【表1】

【0041】上記表1から明らかなように、ダイレクトブルー199のみを含有する記録液を用いた場合に比較



し、本発明の水溶性染料を含有する記録液を用いて専用紙上に現した色は、変色がほとんどなく、次亜塩素酸に対する耐性が向上していることがわかる。

【0042】（専用紙上での退色試験2）ダイレクトブルー199、アシッドブルー249（4-スルホフタル酸より合成したフタロシアニンスルホン酸）及び前記実施例1、4、5の染料各々について染料濃度（質量%）が3%で、10%のジエチレングリコールを含有した水溶液を調製した。各記録液を、下記表2に示す1枚のインクジェット用専用紙1又は2（縦5cm、横10cm）の10小片に筆で縦2cm横1.5cmの大きさに均一に塗った後、2\*

表2

使用染料	専用紙上での退色試験結果	
	専用紙1*)	専用紙2**)
ダイレクトブルー 199	×	×
アシッドブルー 249	△	×
実施例1	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○

\*) 専用紙1：花王（株）製、商品名 KJHA4100

\*\*) 専用紙2：エプソン（株）製、商品名 K89ROLPP2

【0044】上記表2から明らかなように、ダイレクトブルー199又はアシッドブルー249のみを含有する記録液を用いた場合に比べ、本発明の水溶性染料を含有する記録液を用いて専用紙1又は2上に形成させた色は、いずれも変色がほとんどなく、オゾンに対する耐性が向上していることがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明の染料は、空气中又は水溶液中の酸化性物質に対し高い耐性を有し、かつ、安全性が高いという優れた効果を奏する。本発明の染料組成物は、上記性質を有し、さらに、適切な化合物を添加することに※

\* 4時間乾燥し、サンプル紙片を得た。サンプル紙片をオゾン濃度が500ppmの容器中に1時間入れた後、取り出し、次に24時間室温で放置した後の色の変化を目視で評価した。評価基準は以下のように行った。

○：青色の変化ほとんどなし

△：わずかに緑色に変色

×：青緑色に変色し色目が薄く変化

結果を下記表2に示す。

【0043】

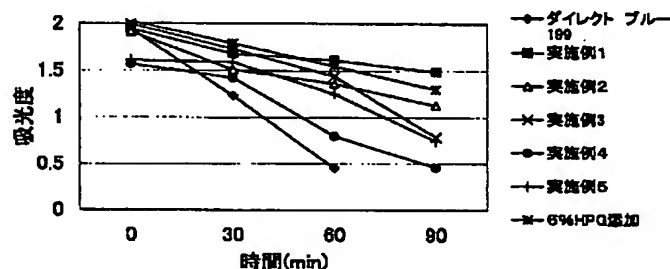
【表2】

※よって安全性を悪化させることなしに耐酸化性をより向上させることができる。これらの染料及び／又は染料組成物を含有する記録液は、上記性質を有するものであり、この記録液を用いて再現した画像は退色が極めて少ないという優れた効果を奏する。本発明の記録液は、特にインクジェット用記録液として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】次亜塩素酸ナトリウム存在下において、実施例1～5で得られた染料を含有する染料液及び比較染料を含有する染料液について測定した吸光度の時間変化を示すグラフである。

【図1】



\* 6%HPQ添加：ダイレクトブルー199に対し6%とドロキシフェニルグリシン添加

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 B 67/44

C 0 9 D 11/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

テ-マコ-ド (参考)

1 0 1 Y

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034758

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

C09B 47/06  
 B41J 2/01  
 B41M 5/00  
 C09B 47/24  
 C09B 67/20  
 C09B 67/44  
 C09D 11/00

(21)Application number : 2002-128305

(71)Applicant : DAIWA KASEI KK

(22)Date of filing : 30.04.2002

(72)Inventor : TAKAHASHI KAORU

(30)Priority

Priority number : 2001133308

Priority date : 27.04.2001

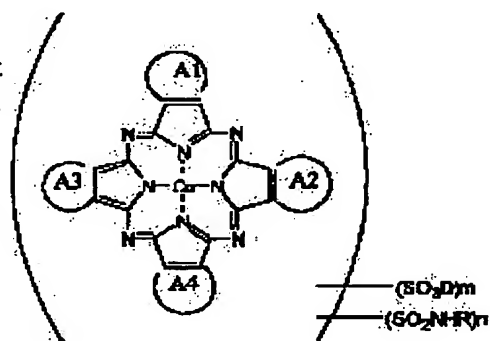
Priority country : JP

(54) WATER SOLUBLE ANTI-OXIDATIVE COPPER-PHTHALOCYANINE COMPOUND  
 COMPLEX DYE, AND DYE COMPOSITION AND RECORDING LIQUID USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a safe water-soluble dye having higher resistance than conventional cyan dyes for oxidative substances such as ozone in the air, or chlorine or hypochlorite in aqueous solution.

SOLUTION: The water-soluble dye comprises compounds expressed by general formula (1) (wherein, at least one of 4 rings in A1-A4 is an alkylbenzene ring or a benzene ring, or at least two of them are an alkylbenzene ring and a benzene ring, remaining rings being a pyridine ring or a chlorobenzene ring; -SO<sub>3</sub>D and -SO<sub>2</sub>NHR are substituted groups on A1-A4; D denotes a monovalent alkali metal, ammonium or organic-ammonium, and m is 1-4; -SO<sub>2</sub>NHR denotes a sulfonamide residue capable of forming a complex with -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> or a copper ion, and n is 0-3, wherein all 4 rings in A1-A4 cannot be benzene rings in the case of n=0).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]